

10/593147

明 細 書

研磨用組成物および研磨方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に用いる研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法に関する。詳しくは、シリカ微粒子、水、塩基性物質或いはさらに 無機塩を含んでいる研磨速度が向上した研磨用組成物およびその組成物を用いた研磨方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、半導体素子やハードディスクの小型化、大容量化などの高機能化が著しい。このため、半導体素子の基板であるシリコン・ウェハーやハードディスク基板には極めて高い平坦性、無傷性の表面を有するものが求められ、無擾乱鏡面研磨とかプラナリゼーション加工が広く実用化されている。このような表面加工には、シリカ微粒子をpH10前後のアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液(スラリー)と特殊構造の不織布(研磨パッド)を用いた、いわゆるメカニカル・ケミカル・ポリッシング(CMP)と呼ばれる研磨方法が行われている。

この研磨装置の概略を第1図に示す。研磨は研磨パッド11とウェハー12の界面にスラリー13(スラリーの供給部は図示されていない)を連続的に供給しながら行われる。このとき研磨パッド11は研磨定盤14に貼り付けられ、ウェハー12はウェハー・キャリア15に貼り付けられている。そして、研磨定盤14とウェハー・キャリア15は回転しその相対速度差が付与され、研磨定盤14とウェハー12の間に研磨圧が負荷されている。

シリカ微粒子は、水溶液中では凝集しやすいので、通常、アルカリ性溶液中で保存される。そし

て、研磨剤としてもシリカ微粒子をアルカリ性水溶液に分散させて保存され、使用される。例えば、商品名3900RS(株式会社フジミ製)あるいは商品名ILD-1300(ロデール・ニッタ株式会社製)などの研磨液はアンモニア溶液にシリカ微粒子を加えた

シリカ微粒子アルカリ性研磨液である。また、シリカ微粒子をアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液の例は、特許文献1にも記載されている。

[0003] 製造法や形状の異なる各種のシリカ微粒子が研磨剤として使われているが、基板材料を極めて高い平坦性、無傷性の表面に加工するという観点からは、アルコキシシランから製造したコロイダルシリカが、フュームドシリカや水ガラスを原料としたコロイダルシリカなどに比較し極めて優れている。しかしながら、コロイダルシリカには研磨速度が遅いという欠点がある。

[0004] 研磨速度が遅いと、その適用範囲はシリコン・ウェハーのファイナル研磨工程におけるスクラッチ傷を消すためのタッチポリッシュや半導体基板のメタル膜研磨の一部に脇役的に使われるに過ぎない。このような状況から、シリカ微粒子の研磨速度の向上が強く望まれていた。

シリカ微粒子を研磨剤とする研磨液は通常アルカリ性で使用されている。アルカリ性で使われる理由は、研磨速度が向上するからである。研磨液にアンモニアを添加してシリコン・ウェハーの研磨速度を調べてみると、アルカリ性を高くすればするほど研磨速度が速くなることが確認できる。これが、シリカ微粒子の研磨速度を向上させる一つの手段であり、市販の研磨液にも研磨液をアルカリ性にするというこの手段が採用されている。しかし、シリカ微粒子はpHが9以上のアルカリ性水溶液には溶解しやすくなるので、実際の研磨液をむやみに高pHにすることは出来ない。また、アルカリ性が高いと、研磨処理後の廃研磨液の廃液処理という問題も生じる。そこで、本発明者はアルカリを大量に加えることではない研磨速度の向上方法を鋭意検討し本発明に到った。

[0005] 特許文献1:特願2002-3717811

発明の開示

[0006] 本発明は、研磨剤として、

- (1)シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物。
- (2)シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物であって、無機塩の混合後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物。
- (3)無機塩として、アルカリ金属塩、アンモニウム塩である研磨用組成物。

などを用いるものであり、

(4) 前述の組成物を用いる研磨方法。

である。これにより研磨速度の向上を図るものである。

本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を混合すれば容易に得られるが、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物を予め用意しこれに無機塩を添加しても容易に製造できる。従って、市販されているシリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物に無機塩を添加しても本発明の研磨用組成物を製造できる。この研磨用組成物の製造方法では、組成物中でシリカ微粒子が凝集し粒子径が変化し、研磨速度が変化するという不安定性がなくなり、長期間安定に保存することも可能である。また、本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含むものであるが、これ以外の通常研磨用組成物に含まれる濡れ剤などを含んでいてもよい。

シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ従来知られている研磨用組成物とこの研磨用組成物に無機塩を加えた本発明の研磨用組成物を比べると、本発明の研磨組成物の方が格段に大きい研磨速度をしめす。そして、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含む研磨用組成物に無機塩を混合した後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物であると一層大きな研磨速度をしめす。もし、シリカ微粒子の凝集物が発生すると、研磨速度が低下するからである。ここで言うシリカ微粒子の凝集物の発生とは、シリカ微粒子が会合或いは凝集して大きな粒子径に変化することであり、沈殿物の発生や溶液の白濁などとして観察される。この現象は過度に大量の無機塩を加えたりするとき生じる。また、アルカリ土類金属塩の場合、少量の添加でも凝集物が発生する。

本発明の研磨用組成物に使用しうるシリカ微粒子は、いかなる製造法で製造したものでもよく、いかなる形状のものでよい。しかし、フュームドシリカよりもコロイダルシリカの方が好ましい。フュームドシリカは高温の火炎中で合成されるため、往々にして、微粒子が互いに溶融して、表面が滑らかでないからである。従って、表面が滑らかであれば、高温で溶融したものでよい。例えば、フュームドシリカを再溶融して大粒子にした球状シリカも好ましいシリカ微粒子である。

[0007] 本発明の研磨用組成物に用いられるシリカ微粒子の粒子径は特に制限がないが、5〜500nmであることが好ましく、さらに20〜200nmであることがより好ましい。シリカの粒子径が微細すぎると、研磨処理時にパッド内の凸凹に埋没し、研磨能力を発揮できないからである。また、粒子径が大きすぎると研磨組成物中のシリカ微粒子が沈殿しやすく、ウェハーと研磨パッドの研磨界面に粒子が到達できなくなるからである。

本発明の研磨組成物は塩基性物質を含有しているためアルカリ性である。このアルカリ性としては、pHで7.5から12.0の範囲が好ましい。さらに好ましいpHの範囲は、8.0から10.5である。pHの範囲が、8.0から10.5であると、無機塩添加による研磨速度の向上が著しいからである。また、pHが7.5より低い領域では、スラリーの安定性が低く、pHが12.0より高アルカリ性側ではシリカ微粒子が溶解して粒子径の減少が起こるからである。また、本発明の研磨組成物が塩基性物質を含んでいる理由は、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物は保存しやすく、これに無機塩を添加すれば、容易に本発明の研磨組成物が製造できるからである。

本発明に使用できる塩基性物質には特に制限がないが、シリカ微粒子を会合させてくく化合物がよい。例えば、NaOHやKOHなどのアルカリ金属水酸化物若しくは NH_4OH （アンモニア水）等である。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）のようなアミン類も使える。好ましくは、KOH若しくは NH_4OH （アンモニア水）である。

本発明の研磨用組成物中のシリカ微粒子の含有量は、研磨用組成物全体の重量を基準として、0.1〜5.0%であることが好ましく、0.2〜1.0%であることがより好ましい。多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くためである。

本発明の無機塩としては、 KCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩であり、これらを1種または数種を選択することが出来る。

研磨用組成物中の無機塩の量は多いほどよい。これは多いほど研磨速度が増加するからである。しかし、多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くことがある。好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、1.0 モル以下の

無機塩を含む組成である。さらに好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、0.5 モル以下の無機塩を含む組成である。好ましい範囲は、無機塩の種類、研磨用組成物のpHなどによっても異なる。

本発明の研磨方法は前述の研磨用組成物を用いて行われる。研磨には、研磨液(スラリー)と特殊構造の不織布(研磨パッド)を用いた、いわゆるメカニカル・ケミカル・ポリッシング(CMP)と呼ばれる研磨方法が行われている。この研磨装置の概略を図1に示す。研磨は研磨パッド11とウエハー12の界面にスラリー13(スラリーの供給部は図示されていない)を連続的に供給しながら行われる。このとき研磨パッド11は研磨定盤14に貼り付けられ、ウエハー12はウエハー・キャリア15に貼り付けられている。そして、研磨定盤14とウエハー・キャリア15は回転しその相対速度差が付与され、研磨定盤14とウエハー12の間に研磨圧が負荷されている。

図面の簡単な説明

[0008] 図1は研磨装置の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明の実施例を説明する前に、本発明の実施方法の概略を述べる。

研磨処理は、研磨機にマルトー製ダイヤラップML-150Pを用い、研磨パッドにフジボア製EXP-2を使い、2インチのシリコン・ウエハーを研磨用組成物により以下の研磨条件で行った。

研磨用組成物の供給速度 20ml/min

研磨圧力 0.180kgf/cm²

研磨速度 80rpm

研磨時間 30分

この研磨前後にシリコン・ウエハーの重量を測定し、その減量値から研磨速度を計算した。テストした研磨用組成物の研磨速度を表示するのに、評価基準とした標準研磨用組成物の研磨速度を100%として、それとの相対値を用いた。

次に、研磨用組成物の製造方法であるが、まず、シリカ微粒子、塩基性物質を含む標準研磨組成物は、研磨剤であるシリカ微粒子にアンモニア、ヒドロキシエチルセル

ロース(HEC)、純水、ジエチレングリコールなどを加え調製した。その組成は、アンモニア平均粒子径46nmのシリカを0.5重量%、アンモニア250wt. ppm、フジケミ HEC CF-X 175wt. ppm、ジエチレングリコール65wt. ppmを含んでいる。無機塩を含む本発明の研磨組成物は、標準研磨組成物に無機塩を添加して調製した。

実施例1、実施例2、実施例3および実施例4

標準研磨用組成物に0.36 mol/lの量に相当する表1に示す塩を添加して実施例1、実施例2、実施例3および実施例4の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表1のような結果が得られた。表1から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

[0010]

表1 実施例1から実施例4

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例1	塩化カリウム	341	9.7
実施例2	硫酸カリウム	322	9.8
実施例3	塩化ナトリウム	256	9.8
実施例4	硝酸ナトリウム	234	9.8

[0011]

尚、塩化ナトリウムの添加の場合には、添加後しばらくしてシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。沈殿が存在するこのスラリーの研磨速度を同様に測定したところ、168%であった。凝集による研磨速度の低下が観察されたが、これであっても無機塩を含有することによって研磨速度が増加することがわかる。

実施例5および実施例6

標準研磨用組成物に0.14 mol/lの表2に示す塩を添加して実施例5および実施例6の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表2のようであった。表2から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物の方が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

表2 実施例5および実施例6

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例5	塩化カリウム	228	9.7
実施例6	塩化アンモニウム	150	8.3

[0012] 実施例7、比較例1および比較例2

標準用研磨用組成物に0.07 mol/lの表3に示す塩を添加して実施例7、比較例1および比較例2の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表3のようであった。表3の実施例7から、無機塩を添加量がすくなくとも本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例1および比較例2はアルカリ土類金属塩を添加したものであるが、塩の添加後すぐにシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。そのため、研磨速度を測定できなかった。

表3 実施例7、比較例1および比較例2

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例7	塩化カリウム	185	9.7
比較例1	塩化カルシウム	測定不能	沈殿発生, 10.0
比較例2	塩化マグネシウム	測定不能	沈殿発生, 9.8

[0013] 実施例8、実施例9および比較例3

標準研磨用組成物にアンモニア水0.29 mol/lと表4に示す塩を0.36 mol/l添加して実施例8、実施例9および比較例3の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表4のようであった。表4から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物でも無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例3は標準研磨用組成物にアンモニアを加えてpHを増加させたものであるが、pHを高くすることによって研磨速度が増加することを示している。実施例8や実施例9は、アンモニアだけでなく、無機塩も加えた本発明の研磨用組成物であるが、アンモニアを加えただけよりも研磨速度が一層増加することを示している。しかし、その増加率はpHの低い実施例1や実施例4よりも低い。

表4 実施例8、実施例9および比較例3

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例8	塩化カリウム	207	11.3
実施例9	硝酸ナトリウム	177	11.4
比較例3	なし	168	11.1

[0014]

実施例10

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.14 mol/lおよび塩化アンモニウム0.14 mol/lを加え、pH 8.3の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、154%であった。2種類の無機塩を添加しても、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加した。

実施例11

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.71 mol/lを加え、pH 9.8の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物にはシリカ微粒子の沈殿が発生したが、攪拌しながら研磨に使用して研磨速度を前記の方法により測定した。その結果、研磨速度は171%であり、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加していた。しかし、沈殿の生じない実施例1、5、7、および8などの研磨速度より低いものであった。

比較例4

フュームドシリカを加熱して粒子径を増大させることによって製造した平均粒子径340nmの球状シリカ微粒子を用いて研磨用組成物を調製した。製造方法はシリカ微粒子にアンモニア、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、純水を加えるものである。この研磨用組成物は、シリカを0.5wt%、アンモニア2250wt. ppm、フジケミHEC CF-X 175wt. ppmを含んでいる。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ61%であった。この研磨用組成物の研磨速度が標準用研磨用組成物に比べ遅いけれど、これは粒子径が大きいためである。

実施例12

比較例4の研磨用組成物に塩化ナトリウム0.36 mol/lを加えて本発明の研磨用組成物を作製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、研磨速度は86%であった。この研磨用組成物は無機塩を添加しない比較例4の研磨用組成物と比べると研磨速度は141%に増加している。

産業上の利用可能性

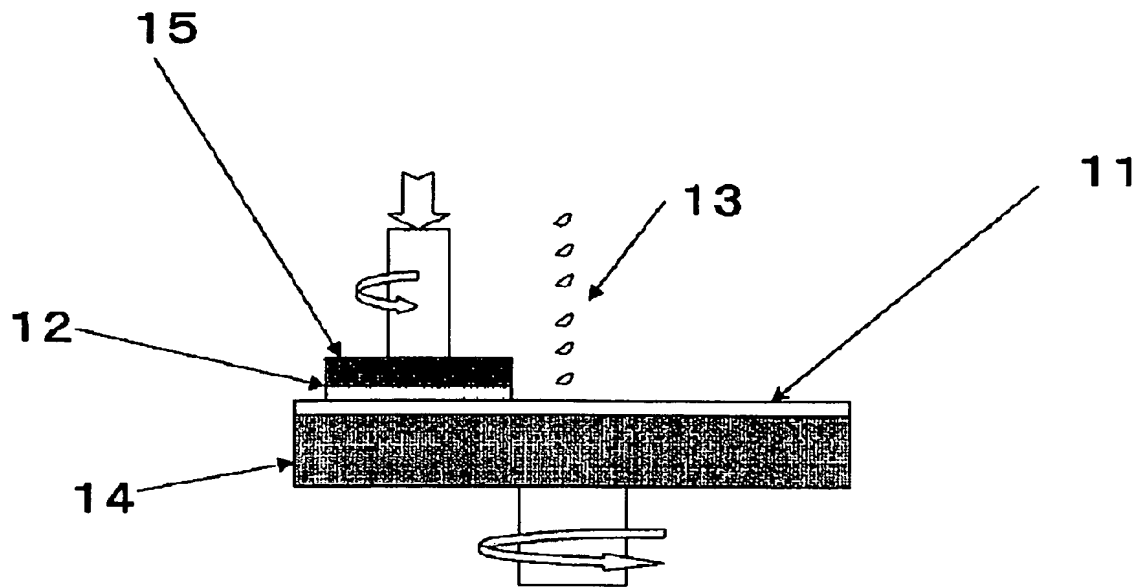
[0015] 本発明の研磨用組成物は、従来知られているシリカ微粒子、水、塩基性物質を含ん

だ研磨用組成物にくらべ格段に研磨速度が向上したものであり、製造も容易であり、濃いアルカリ性液の廃液処理の負担も少ない優れた研磨用組成物である。この研磨用組成物は半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に広く使用することができる。この研磨用組成物で研磨することで研磨速度が向上する。

請求の範囲

- [1] シリカ微粒子、水、塩基性物質、およびアルカリ金属塩、アンモニウム塩などの無機塩を含んでいる研磨用組成物。
- [2] 請求項1の無機塩として KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが用いることを特徴とする研磨用組成物。
- [3] 請求項2の研磨用組成物において、無機塩の混合後すぐにシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物を用いることを特徴とする研磨用組成物。
- [4] 研磨用パッドと研磨試料との間に研磨用組成物を連続的に供給しながら研磨する研磨方法において、研磨用組成物として請求項1あるいは請求項2あるいは請求項3の研磨用組成物を用いることを特徴とする研磨方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-8024 A (Hiroaki TANAKA), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text; particularly, examples; Claim 3 & EP 967259 A1	1-4
X	JP 2001-93866 A (Speed Fam Kabushiki Kaisha), 06 April, 2001 (06.04.01), Full text; particularly, Par. No. [0012] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2005 (07.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.